

Practitioner's Docket No.: 009523-0307495
Client Reference No.: OL116403Y-US

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: NAOHITO SHIGA Confirmation No:
Application No.: Group No.:
Filed: January 7, 2004 Examiner:
For: CEMENTED OPTICAL ELEMENT

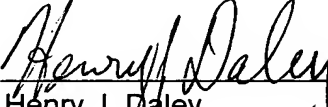
**Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450**

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

<u>Country</u>	<u>Application Number</u>	<u>Filing Date</u>
JAPAN	2003-002384	01/8/2003

Date: January 7, 2004
PILLSBURY WINTHROP LLP
P.O. Box 10500
McLean, VA 22102
Telephone: (703) 905-2000
Facsimile: (703) 905-2500
Customer Number: 00909



Henry J. Daley
Registration No. 42459

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 8 日
Date of Application:

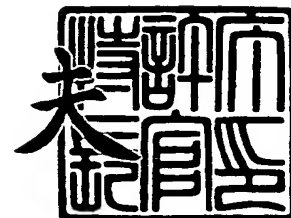
出 願 番 号 特 願 2 . 0 0 3 - 0 0 2 3 8 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 0 2 3 8 4]

出 願 人 オ リ ン パ ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P02137

【提出日】 平成15年 1月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 27/00
C03B 23/22

【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリンパス光学
工業株式会社内

【氏名】 志賀 直仁

【特許出願人】

【識別番号】 000000376

【氏名又は名称】 オリンパス光学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100088041

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095120

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 荳澤 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102411

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接合光学素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機材料からなる光学材料同士を接合層を介して接合してなる接合光学素子において、接合層がポリシランからなることを特徴とする接合光学素子。

【請求項 2】 無機材料からなる光学材料が、少なくとも二種の異種材料からなることを特徴とする請求項 1 記載の接合光学素子。

【請求項 3】 ポリシランからなる接合層が、光硬化性成分を含有したポリシラン形成成分を接合部に塗布した後に、光照射によって硬化されて形成されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の接合光学素子。

【請求項 4】 ポリシランからなる接合層を、250℃～350℃で加熱して形成したことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の接合光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接合レンズや接合プリズムなどの、光学ガラス等から作製された無機質の光学材料同士を接合層を介して接合してなる接合光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、各種の接合光学素子は、有機高分子物質からなる接合剤を用いて、光学ガラスで作製されたレンズ同士を接合したり、光学材料の少なくとも一方の接合面に薄膜や微細加工を施した素子を接合していた。これらの接合光学素子に対し、耐久信頼性や透過する波長域の拡大化、高温状態下での薄膜形成あるいは接合や組み立ての容易性などの要求仕様が厳しくなるにつれ、有機高分子物質からなる接合剤では要求に充分に対応することが困難な事態も生じてきた。

【0003】

平坦な石英ガラス基板と少なくとも一方の面に流体の流路が形成された石英ガ

ラス基板とを接合する際、ポリシリコン薄膜、ホウケイ酸ガラスの様なアルカリイオン含有ガラス薄膜、ポリシリコン薄膜からなる積層膜を介在させて接合して構成し、紫外から可視域の波長域の光により、光学的検出を可能にした、機器分析用微小流路素子が提案されている。(例えば特許文献1)

【0004】

また、複数のプリズムの光学面を接合する際の接合剤として融着ガラスを用い、光学面の接合後にプリズム表面に各種光学薄膜をコーティングすることができる接合プリズムが提案されている(例えば、特許文献2)。

【0005】

また、石英ガラスよりなるプリズム同士を、シリコンアルコレートの加水分解生成物により接合する光学部品の製造方法が提案されている(例えば、特許文献3)。

【0006】

また、レーザ光を導光する光ファイバと、該光ファイバから導光されたレーザ光を側方に全反射させるために90°プリズム様構造部を先端部に有するマイクロチップとを備え、光ファイバのコアとマイクロチップを共に石英製とし、かつ前記光ファイバのコアとマイクロチップの接合部を光学接合により接合したレーザ側方照射器が提案されている(例えば、特許文献4)。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-288580号公報

【特許文献2】

特開平7-110961号公報

【特許文献3】

特許第2786996号公報

【特許文献4】

特開平7-88116号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

少なくとも一つの光学素子を接合剤を用いて他の光学素子と接合した接合光学素子において、温度が高い使用環境等においては安定な接合状態が得られなかったり、あるいは接合工程が複雑なものとなるという問題点があった。

例えば、特許文献1では、ポリシリコン薄膜、ホウケイ酸ガラス薄膜、ポリシリコン薄膜と3層をスパッタリング等により成膜しなくてはならない上、350℃～500℃の温度として、高電圧を印加する陽極接合装置等によって接合するものであり、製造工程が複雑なものであった。

【0009】

また、特許文献2に記載の接合プリズムでは、融点300℃前後の低融点の融着ガラスを用いて接合しているが、作業環境が高温下となる上、融着ガラスには低融点化するために鉛やチタン等が成分が含まれており、短波長域での光学特性を損なったり、環境負荷の大きいものとなることがあった。

【0010】

また、特許文献3に記載の接合剤においてはシリコーンアルコレートの加水分解生成物を用いているため、重縮合反応が不可欠であり、反応に時間を要し、この反応過程では副生成物が発生し、接合層内にボイド等の欠陥を生じやすい。また、形成した接合層は脆く、線膨張係数の異なる材料同士では剥がれやすい傾向もある。

【0011】

また、特許文献4では、石英同士の接合に光学接合を適用しているが、この手法を適用するためには、光学接合が形成されるように両接合面の平滑性・清浄性を高めることが不可欠であり、各構成部品の製造およびその組み立て工程が複雑なものとなるという問題点があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、無機材料からなる光学材料同士を接合層を介して接合してなる接合光学素子において、接合層がポリシランからなる接合光学素子によって解決することができる。

また、無機材料からなる光学材料が、少なくとも二種の異種材料からなるもの

とした前記の接合光学素子である。

接合層が、加熱によって形成したポリシランである前記の接合光学素子である。

【0013】

このように、無機材料からなる光学材料同士を、ポリシランからなる接合層を介して接合することで、比較的製造が容易であるにもかかわらず、高温度等においても耐久性が大きく、また光学特性が良好な接合光学素子を提供することを可能としたものである。

また、接合層をポリシランとしたので、接合する光学材料が熱膨張係数の異なる異種材料であっても、各接合面での接着強度が維持できるので、接合する光学材料の選択が広範囲になる。

【0014】

また、ポリシランからなる接合層が、光分解増感成分を含有したポリシラン形成成分を接合部に塗布した後に、紫外線等の光照射によって光分解されて形成されたものである前記の接合光学素子である。

このように、光分解増感成分を含有したポリシラン形成成分を用いることによって、光照射領域を特定することで任意の部分に対して接合層を形成することができるので、様々な接合光学素子を製造することができる。

また、ポリシランからなる接合層を、紫外線照射後に250℃～350℃で加熱して形成したので、ポリマーの可撓性を残しつつも、ガラスやセラミック系の無機材料に匹敵する信頼性も確保できる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明は、ポリシランを接合層として、ガラス系、セラミックス系等の無機材料からなる光学材料同士を接合したものであるので、有機物を接合剤とした場合に比べて熱的耐久性をはじめとした各種の特性を改善することが可能であることを見出し、また従来の無機系の接合剤のような脆弱さが発現し難く、あるいは鉛等の環境に対する問題点がある物質を含まないという特徴を有するものである。

【0016】

本発明で用いるポリシランについて説明する。ポリシランは、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を主鎖とする有機化合物で、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の σ 電子の非局在化による特異な挙動が観測される。

Si に結合する官能基により、溶解性、反応性、膜硬度、厚膜成膜性、接着性など特性が変化する。官能基としては、メチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、フェニルメチル基、トリフルオロプロピル基およびノナフルオロヘキシル基のような置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような置換もしくは無置換の脂環式炭化水素基、および p -トリル基、ビフェニル基およびフェニル基のような芳香族炭化水素基からなる群が選択される。

脂肪族または脂環式炭化水素基の場合、炭素数は1~10、好ましくは1~6であり、芳香族炭化水素基の場合、炭素数6~14、好ましくは6~10であり、いずれの場合も無色透明で有機溶媒可溶性のものである。

【0017】

ポリシランを含有したポリシラン化合物に熱や紫外線エネルギーを照射すると、置換基の種類によって種々の構造の二価のラジカルであるシリレンを放出する。特に、紫外線を照射した際には、 $\text{Si}-\text{Si}$ のホモリシスも起こる。また、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合は、酸素により酸化されるとシロキサン結合やシラノール基になり、親水性で酸サイトになる。この親水性で酸サイトになる現象は、歪みの大きな環構造のものほど低温下で起きる。この親水性で酸サイトの部位は、種々の材料の固着反応場になりうる。

【0018】

ポリシランの光分解に対する感度を向上させるために、トリアジン等の増感剤または過酸化物を添加したり、光によってハロゲンラジカルを発生する光ラジカル発生剤を添加しても良い。また、これに更に、光ラジカル発生剤と酸化剤との相互作用による相乗効果で $\text{Si}-\text{Si}$ 結合に容易に酸素が挿入され、ポリシランの光分解に対する感度が向上できる。

【0019】

光ラジカル発生剤としては、例えば、2, 4, 6-トリス（トリハロメチル）

ー1, 3, 5-トリアジン、2-位に官能基を有する4, 6-ビス(トリハロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-位に官能基を有する1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。また、酸化剤としては、例えば、過酸化物、アミノオキシドおよびホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0020】

光ラジカル発生剤、酸化剤とも、ポリシラン100重量部に対してそれぞれ1～30重量部混合すれば、実用に供し得る。また、光ラジカル発生剤および酸化剤の他に適当な色素を添加することで、色素の光励起によりハロゲンラジカルを発生させることも可能である。

【0021】

ポリシラン単体の屈折率は、官能基の種類だけでなく、光分解で主鎖が開裂してシラノール等が生成するため、露光量によって1.55～1.75まで任意に調整することができる。

ポリシランは、塗布してから溶剤分を揮発除去して紫外線によって露光後、250℃～350℃の温度、好ましくは300℃前後での加熱により、可撓性と耐薬品性を有する透明体になる。250℃未満では、酸化が十分に進まず有機分が多量に残留し易く、十分な耐薬品性が得られない。また350℃を超える温度では、ガラスセラミック化が進行し易く、脆弱さが発現してくる。

【0022】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明を説明する。

実施例1

図1に示す、機器分析用の光学素子の製造例について説明する。

平坦な表面粗さがP V値で5 μ mである石英基板1aと接合面側の表面に溝5を形成した石英基板1bとをポリシランからなる接合層7を介して接合したものであり、この溝5は機器分析用の微小流路として用いられる。

【0023】

大きさ、100mm×100mmの石英基板1a, 1bは、それぞれ厚さ1mmである。石英基板1bの接合面には、幅0.1mm、深さ0.1mmの溝5が

形成されている。溝 5 は、フッ化水素酸によるエッチング、ダイシングブレードなどによる機械加工等によって形成することができる。

接合層に用いたポリシラン形成溶液は、ポリメチルフェニルシラン（重量平均分子量 20 万）の 100 重量部に対して光ラジカル発生剤として、2, 4-ビス（トリクロロメチル）-6-（p-メトキシフェニルビニル）-1, 3, 5-トリアジン（みどり化学製 TAZ-110）10 重量部、および、酸化剤としての 3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂製 BTTB）15 重量部をトルエンに溶解し、10 質量%のトルエン溶液としたものである。

【0024】

このポリシラン形成溶液を、溝 5 を設けていない石英基板 1 a の接合面側にデ IPP コートし、トルエンを自然蒸発させて膜厚 5 μm の塗布膜 6 を得た。

次に、石英基板 1 a の接合面と石英基板 1 b の接合面とを、図 2 に示すように気泡が混入しないように注意して位置出しして貼り合わせ、5 kPa で圧縮しながら 120℃ 40 分乾燥炉内で乾燥して溶剤分を揮発除去した。

その後、図 3 に示すように、溝 5 にのみ紫外線 7 が照射されるように形成したフォトマスク 8 を介して、高圧水銀ランプを用いて 3000 mJ/cm² の紫外線を照射して溝部分に該当する塗布膜 6 を分解し除去し易くした。

【0025】

次いでこの溝 5 内に濃度 2.38 質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を 25℃ において 1 分間流して溝 5 内のポリシラン分解物をアルカリ現像して除去し、更に純水で洗浄し乾燥させた。その後に 270℃ において 30 分間加熱して、図 1 の様な接合光学素子を得た。この接合光学素子を目視にて観察しても、接合層内には気泡やクラック、すなわち、すじ状の割れは見い出せなかった。得られたポリシランの屈折率は 1.57 であった。

得られた接合光学素子は、石英基板 1 a, 1 b 同士をガラスよりも靱性のある透明な接合層で接合してあるので、高い耐久信頼性が得られ、また溝 5 内にも接合層を残さずに組み立てられるので、溝内は器分析分光用微小流路として用いることができる。

【0026】

また、以上のような石英基板の場合には、ポリシランによる接合層の形成の前に、一方の石英基板 1 b 上にポリシランによって所望の溝を有するパターンの層を形成した後に完全にガラス化して、所望のパターンを基板上に形成することもできる。

例えば、溝 5 を形成する石英基板 1 b の接合面側に、乾燥後に溝 5 の深さに相当する厚さになるような厚さでポリシラン形成溶液を塗布して膜形成を行った後に、この石英基板 1 b を 120℃、40 分間乾燥炉内で乾燥し、その後、溝 5 を形成させたい部位のみに、紫外線が照射されるようにしたフォトマスクを用いて紫外線照射した後に、石英基板 1 b 全体を水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液でアルカリ現像して溝 5 に該当する部分のみを溶出し除去した後に、純水で洗浄、および 200℃30 分間で乾燥後、600℃30 分間で焼成してポリシランをガラス化して、図 4 に示すように、ガラス化ポリシラン層 10 を有する石英基板 1 b を得ることができる。

【0027】

実施例 2

図 5 に示すように、石英プリズム 3 a と接合面に光学薄膜 4 を形成した石英プリズム 3 b を光学薄膜 4 を覆うようにしてポリシランからなる接合層 9 を介して接合したものである。

ポリシランからなる接合層 9 は、実施例 1 と同様のポリシラン形成溶液を用いて形成したものであり、光学薄膜 4 は、設定波長 λ としてチタニアとシリカを各々 $\lambda/4$ の膜厚で交互に 20 層積層した偏光用の光学薄膜である。

【0028】

まず、石英プリズム 3 a の接合面を水平に保持し、その上にポリシラン形成溶液を数滴滴下する。この上に光学薄膜 4 を形成したもう一方の石英プリズム 3 b の接合面を重ね合わせ、気泡を抜きながら接合層を薄くしていく。はみ出したポリシラン形成溶液を拭き取り、位置がずれないように圧縮・保持しながら、120℃において 2 時間乾燥炉内で乾燥させ溶剤分を揮発除去する。その後、高圧水銀ランプにて 1000 mJ/cm² の紫外線を照射して、更に加熱炉にて 300

℃1時間加熱して、接合光学素子を得る。得られたポリシラン層の厚さは $5\mu\text{m}$ であった。

【0029】

このようにして得られる接合光学素子は、熱融着ガラスを用いる際のように高温の作業環境が不要で、有機高分子系の接着剤で接合するよりも短波長域での光学特性に優れている。また、鉛等を含まないことによって環境負荷の極めて小さい材料で、光学薄膜への悪影響を及ぼさない接合層とすることができ、高い耐久信頼性を有する接合光学素子として、高温になる照明系の偏光ビームスプリッタ(PBS)やビームスプリッタ(BS)、ハーフミラーなどの反射光学系に応用できる。

【0030】

実施例3

図6に示すように、石英レンズ2aと蛍石レンズ2bを、ポリシランからなる接合層9を介して接合したものである。ここで用いたポリシランは、実施例1で使用了ポリシラン形成溶液と同様のものである。

【0031】

石英レンズ2aの接合面に実施例1と同様のポリシラン形成溶液を数滴滴下する。この上に蛍石レンズ2bの接合面を重ね合わせ、気泡を抜きながら接合層を薄くしていく。はみ出したポリシラン形成溶液を拭き取り、位置がずれないように圧縮・保持しながら、 120°C 2時間乾燥炉内で乾燥させる。その後、高圧水銀ランプにて $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して、更に加熱炉にて 300°C 1時間加熱して接合光学素子を得る。このポリシラン層の厚さは $10\mu\text{m}$ であった。

【0032】

このように製作した接合レンズは、線膨張係数が大きく異なる硝材同士の石英ガラス： 0.5×10^{-6} 、蛍石： 2.4×10^{-5} の接合であるにもかかわらず、 0°C で30分間、 25°C で10分間、 60°C で30分間、次いで 25°C で10分間保持するヒートサイクルを1サイクルとし、この1サイクルを10回反復した10サイクルのヒートサイクル試験においても剥がれを生じず、広い波長域に渡

って高透明で高い耐久信頼性の接合光学素子として、各種顕微鏡や内視鏡用の接合レンズとして応用できる。

【0033】

【発明の効果】

以上のように、本発明では、ガラス系、セラミック系等の無機材料からなる光学材料同士を、ポリシランからなる接合層を介して接合することで、複雑な成膜工程を経ることなく、比較的低い温度において接合でき、光学特性を損なうような欠陥を発生せず、接合層の靱性が高く、部品及び組み立てが容易で、耐久信頼性の高く、また鉛等の重金属類を使用しない接合光学素子を提供することができる。

また、異種材料での接合を可能にしたことで、より広範囲な光学設計のバリエーションを有する接合光学素子を提供することができる。

更に、異種材料同士の接合時でも熱応力を緩和し剥がれることのない、より可撓性と接着性とを有する接合層を形成した接合光学素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、機器分析用の光学素子を説明する図である。

【図2】

図2は、図1に示した機器分析用の光学素子の製造工程を説明する図である。

【図3】

図3は、接合層の紫外線照射による形成を説明する図である。

【図4】

図4は、ポリシランによってパターン化したガラス化層の形成を説明する図である。

【図5】

図5は、石英プリズムを接合した接合光学素子を説明する図である。

【図6】

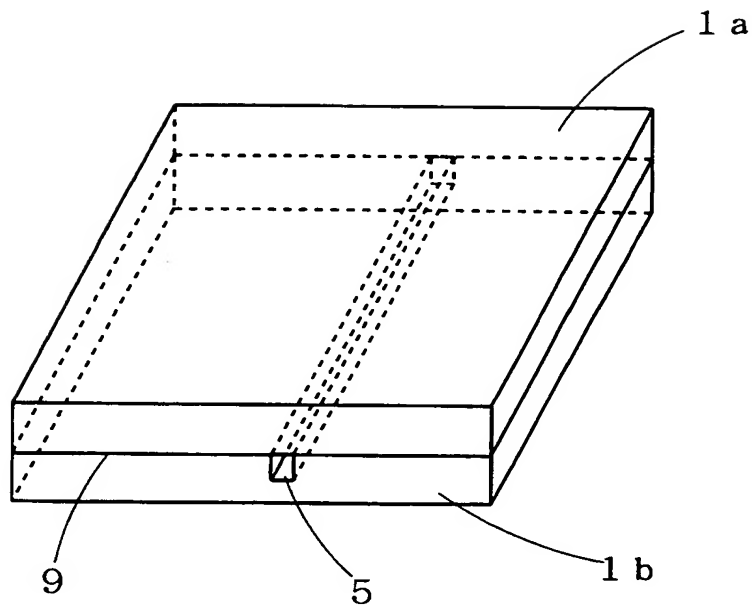
図6は、異なる硝材を接合したガラスを説明する図である。

【符号の説明】

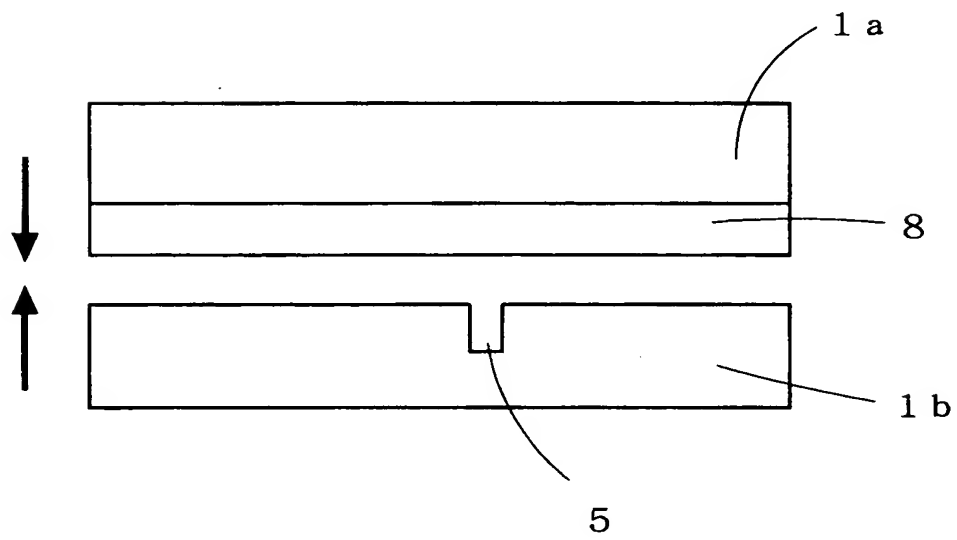
1 a, 1 b…石英基板、2 a…石英レンズ、2 b…蛍石レンズ、3 a, 3 b…石英プリズム、4…光学薄膜、5…溝、6…塗布膜、7…紫外線、8…フォトマスク、9…接合層、10…ガラス化ポリシラン層

【書類名】 図面

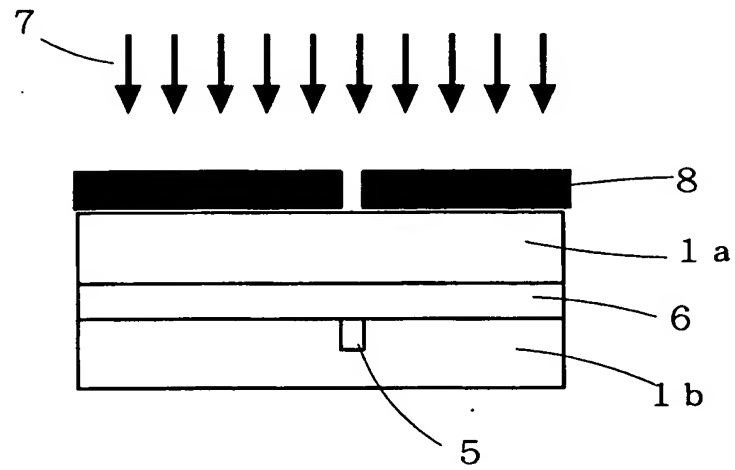
【図 1】



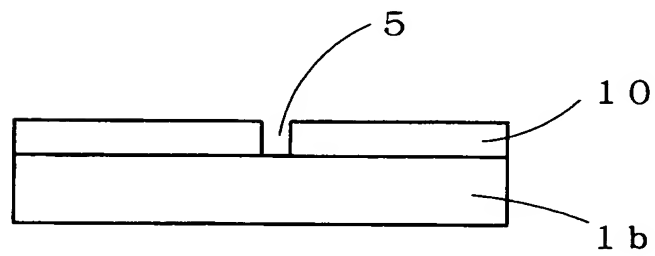
【図 2】



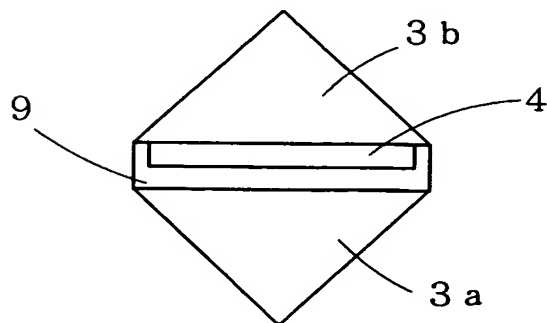
【図 3】



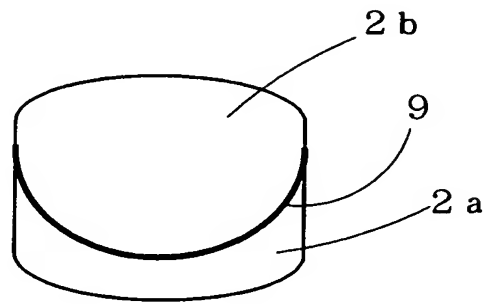
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複数個の光学素子を接合した、熱的特性が良好で、製造も容易な接合光学素子を提供する。

【解決手段】 光学ガラス等の無機材料からなる光学材料同士を接合層を介して接合してなる接合光学素子において、接合層としてポリシランを用いて接合した接合光学素子。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 0 2 3 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 3 7 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号

氏 名

オリンパス光学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号

氏 名

オリンパス株式会社